

13. 4. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月15日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-110359  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-110359]

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

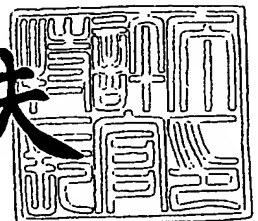
出願人 鐘淵化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 OSK-5039  
【提出日】 平成15年 4月15日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 73/10  
G03F 7/004

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 高河原 薫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 岡田 好史

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 山中 俊夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 滝口 友輝

## 【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100080034

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117952

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

必須成分として (A) ベースポリマーおよび (B) (メタ) アクリル系化合物を含んでおり、

上記 (A) ベースポリマーが、構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂であるとともに、

上記 (B) (メタ) アクリル系化合物が、アクリル化合物、メタクリル化合物、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、イミドアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

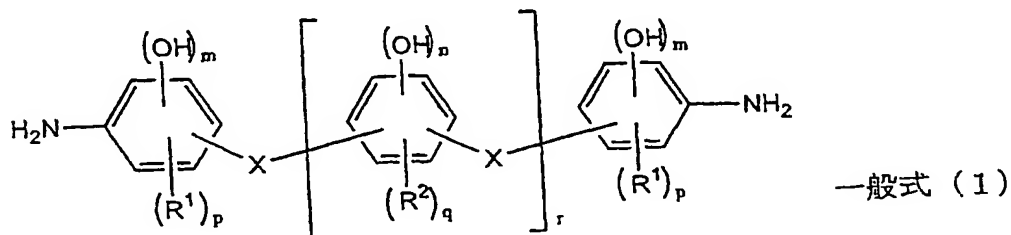
上記 (A) ベースポリマーとして、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂が用いられ、

上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2 つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の 1 つがアミノ基で置換されている化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

上記ポリイミド樹脂の原料として用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次の一般式 (1)

## 【化 1】



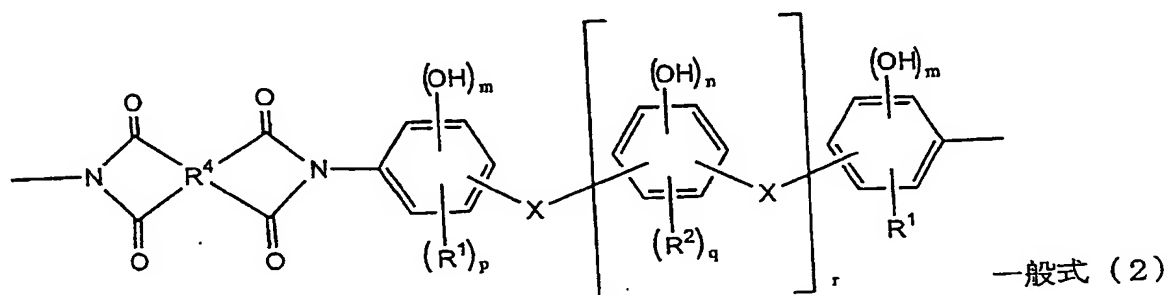
(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～10の整数である。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項4】

上記(A)ベースポリマーとして、次の一般式(2)

#### 【化2】



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ であり、 $R^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示す。 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～3の整数である。)

で表される繰り返し単位を少なくとも1つ含有するポリイミド樹脂が用いられることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項5】

上記(A)ベースポリマーの重量平均分子量が5000以上100000以下

であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

上記 (A) ベースポリマーの水酸基当量が 5000 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

上記 (A) ベースポリマーの水酸基当量が 3000 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1 分子内に少なくとも 1 つのエポキシ基および少なくとも 1 つの (メタ) アクリル基を有する化合物が用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 7 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1 分子内に少なくとも 2 つの水酸基を含有するエポキシ (メタ) アクリレートが用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 8 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

さらに、(C) 副成分として、エポキシ樹脂、難燃剤、硬化促進剤、硬化剤、光反応開始剤、増感剤から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 9 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 10 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物から製造される感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項 12】

さらに、その表面にエポキシ樹脂層が形成されていることを特徴とする請求項 11 に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項 13】

現像液として、40℃、1 重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、

スプレー圧 0.85 MPa の条件下での溶解時間が、180 秒以下となっていることを特徴とする請求項 12 に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項 14】

請求項 11、12 または 13 に記載の感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、

感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備えることを特徴とする積層体。

【請求項 15】

請求項 11、12 または 13 に記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法に関するものであり、特に、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、さらに、製造工程の簡略化が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の高性能化、小型化、軽量化が急速に進んでおり、それに伴いこれらの電子機器に用いられる電子部品に対しても、小型化、軽薄化が求められている。このため、電子部品を実装するプリント配線板（プリント基板）上での半導体素子等の高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化を行うことにより、電子部品の高機能化や高性能化を図ることが求められている。また、配線の微細化に対応するためには、配線を保護するために、より高い電気絶縁性を有する絶縁材料が必要になる。

【0003】

ところで、上記プリント基板を製造するときに、種々の用途で感光性材料が用

いられる。具体的には、例えば、プリント基板上にパターン化された回路（パターン回路）を形成するときのレジスト材料、プリント基板の表面およびパターン回路を保護するために形成される保護層、プリント基板が多層である場合、各層間に形成される絶縁層等として、感光性材料が使用されている。このような用途に用いられる感光性材料としては、一般的には、液状の感光性材料とフィルム状の感光性材料とが挙げられる。

#### 【0004】

上記フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性および作業性に優れているといった利点を有している。そのため、このフィルム状の感光性材料は、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、種々の用途に用いられており、その用途に応じた構成のフィルムとなっている。

#### 【0005】

なお、本発明では、上記各用途に用いられるフィルム状の感光性材料のうち、感光性カバーレイフィルムおよび感光性ドライフィルムレジストについては、両者をまとめて感光性ドライフィルムレジストと総称する。また、必要に応じて、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジストを狭義の感光性ドライフィルムレジストとし、両者をまとめたものを広義の感光性ドライフィルムレジストと称する場合がある。

#### 【0006】

上記感光性ドライフィルムレジスト（広義）としては、主として、ポリイミド樹脂を含有してなるもの（例えば、特許文献1）が用いられている。他にも、アクリル系樹脂を含有してなるもの、やエポキシ樹脂を含有してなるものも知られている。

#### 【0007】

上記感光性ドライフィルムレジストをパターン化するときには、フォトレジストの塗布や剥離等の工程が含まれるため、パターン化の全工程が非常に煩雑になる。そのため、従来、作業工程の合理化や膜形成の精度を向上するため、感光性



ドライフィルムレジスト（広義）の感光性を向上させる検討がなされている。感光性を向上させる有力な手法として、水系で現像できること（水系現像性の実現）が挙げられる。

#### 【0008】

上記水系現像性を実現するための手法の一つとして、（１）感光性ドライフィルムレジストに含有されるベースポリマーに、カルボキシル基を導入する技術（非特許文献１）や（２）水酸基を導入する技術が知られている。このうち水酸基を導入する技術では、具体的には、フェノール環を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いる技術が知られている（非特許文献２）。

#### 【0009】

一方、フィルム状ではなく液状の感光性材料では、近年、水系現像性を実現させる方法として、（３）フェノール性水酸基を含有するジアミン（アミノ基含有フェノール誘導体）から合成される感光性ポリイミド前駆体をベースポリマーとして用いる方法が知られている（特許文献２）。上記アミノ基含有フェノール誘導体は、特定のフェノール環にアミノ基を導入することで得られるものである。このアミノ基含有フェノール誘導体を用いることにより、水系現像性（特許文献２では「水性現像」と記載）が可能となるので、良好なパターン形状が得られ、かつ製造も容易な感光性ポリイミド前駆体を得ることできる。

#### 【0010】

##### 【特許文献１】

特開 2001-335619 号公報（2001 年 12 月 4 日公開）

#### 【0011】

##### 【特許文献２】

特開 2002-167367 号公報（2002 年 6 月 11 日公開）

#### 【0012】

##### 【非特許文献１】

「光硬化技術実用ガイド」 市村国宏著 テクノネット社、2002 年

#### 【0013】

##### 【非特許文献２】

「電子部品用感光性材料の最新動向」 住ベテクノリサーチ株式会社 199

9年

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来の技術では、実用性の上で、次のような問題が生じている。そのため、何れも実用に供し得る特性を有しているとは言えず、未だ実用性が不十分であるという課題を有している。

【0015】

まず、(1) ベースポリマーにカルボキシル基を導入する技術では、得られる感光性ドライフィルムレジストの電気絶縁性、耐薬品性、耐加水分解性が低下するという問題が生じる。

【0016】

また、(2) ベースポリマーに水酸基を導入する技術、特に、フェノール環を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いる技術では、得られた感光性ドライフィルムレジストの耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性が劣り、さらに現像後の残膜率が低く、現像プロセスウィンドウが狭いという問題が生じる。

【0017】

これに対して、(3) の技術では、感光性ポリイミド前駆体を用いるため、上述した様々な利点があるが、この技術は、液状の感光性材料に関する技術であって、フィルム状の感光性ドライフィルムレジストとして用いる技術ではない。それゆえ、この技術では、フィルム状の感光性材料のように、膜厚の均一性の向上や作業性の向上を実現することは困難となっている。

【0018】

このように、水系現像性を実現でき、実用に供し得るフィルム状の感光性材料は、未だ見出されていなかった。

【0019】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、水系現像性を実現でき、良好なパターン形状が得られ、製造工程の簡略化が可能で、さらにフィルム状の感光性材料として用いることが可能な感光性樹脂組成物、および

それを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法を提供することにある。

### 【0020】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂、より好ましくは、アミノ基含有フェノール誘導体から得られるポリイミド樹脂を用いて、水系現像が可能なフィルム状の感光性材料を得るためには、当該ポリイミド樹脂をベースポリマーとし、さらに（メタ）アクリル系化合物を含有させた感光性樹脂組成物を用いることが重要であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

### 【0021】

すなわち、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、必須成分として（A）ベースポリマーおよび（B）（メタ）アクリル系化合物を含んでおり、上記（A）ベースポリマーが、構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂であるとともに、上記（B）（メタ）アクリル系化合物が、アクリル化合物、メタクリル化合物、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、イミドアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴としている。

### 【0022】

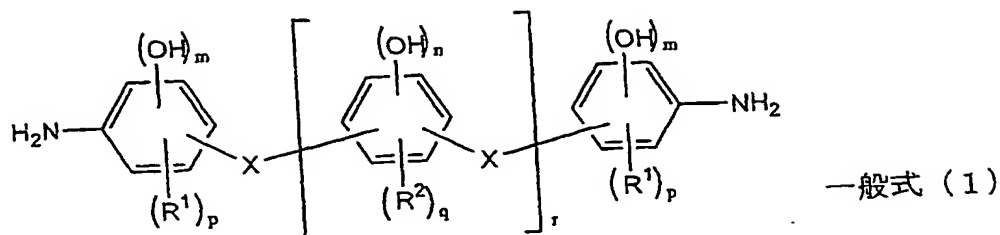
上記感光性樹脂組成物においては、上記（A）ベースポリマーとして、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂が用いられ、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の1つがアミノ基で置換されている化合物であることが好ましい。

### 【0023】

また、上記ポリイミド樹脂の原料として用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次の一般式（1）

### 【0024】

## 【化3】



## 【0025】

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～10の整数である。)

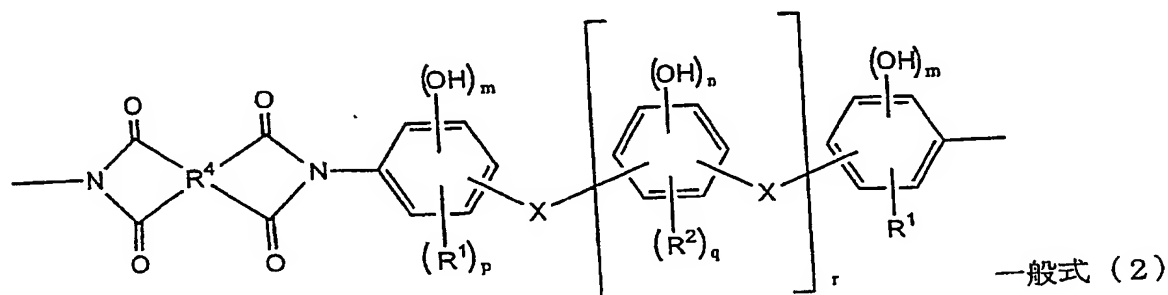
で表される化合物を好ましい一例として挙げることができる。

## 【0026】

さらに、上記(A)ベースポリマーとしては、次の一般式(2)

## 【0027】

## 【化4】



## 【0028】

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、また

は  $C(CF_3)_2$  であり、 $R^4$  は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示す。  
。  $m$  および  $p$  は  $m + p = 4$  を満たす 0 以上の整数、 $n$  および  $q$  は  $n + q = 4$  を満たし、かつ  $n$  は 0 以上の整数、かつ  $q$  は 0 以上の整数、 $r$  は 0 ~ 3 の整数である。  
。)

で表される繰り返し単位を少なくとも 1 つ含有するポリイミド樹脂を用いることができる。

#### 【0029】

上記感光性樹脂組成物においては、上記 (A) ベースポリマーの重量平均分子量が 5000 以上 100000 以下であることが好ましい。また、上記感光性樹脂組成物においては、上記 (A) ベースポリマーの水酸基当量が 5000 以下であることが好ましく、上記 (A) ベースポリマーの水酸基当量が 3000 以下であることがより好ましい。

#### 【0030】

上記感光性樹脂組成物においては、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1 分子内に少なくとも 1 つのエポキシ基および少なくとも 1 つの (メタ) アクリル基を有する化合物が用いられることが好ましく、さらに、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1 分子内に少なくとも 2 つの水酸基を含有するエポキシ (メタ) アクリレートが用いられることが好ましい。

#### 【0031】

上記感光性樹脂組成物においては、(C) 副成分として、エポキシ樹脂、難燃剤、硬化促進剤、硬化剤、光反応開始剤、増感剤から選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

#### 【0032】

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性樹脂組成物から製造されるものであり、具体的には、例えば、さらに、その表面にエポキシ樹脂層が形成されている構成のものや、現像液として、40℃、1 重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧 0.85 MPa の条件下での溶解時間が、180 秒以下となっている構成のものを挙げることができる。

**【0033】**

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストの利用方法としては、例えば、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体や、上記の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント基板等を挙げることができる。

**【0034】**

本発明では、感光性樹脂組成物において、(A) ベースポリマーとして構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂を用いるとともに、これに (B) (メタ) アクリル系化合物を組み合わせている。これにより、当該感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性ドライフィルムレジストでは、水系現像性を実現できるとともに、他の諸物性の低下も回避することができる。それゆえ、当該感光性ドライフィルムレジストにおいては、良好なパターンが得られるとともに、例えば、当該感光性ドライフィルムレジストを用いたプリント基板の製造工程を簡略化することが可能となる。

**【0035】****【発明の実施の形態】**

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

**【0036】**

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、水酸基を含有するベースポリマーと、(メタ) アクリル系化合物とを必須成分として含有してなるものである。また、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは上記感光性樹脂組成物を用いて製造されるものである。本発明の代表的な用途としては、例えば、感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護フィルムとして用いるプリント基板を挙げることができる。

**【0037】**

本発明にかかる感光性樹脂組成物には、上記ベースポリマーおよび(メタ)ア

クリル系化合物が必須成分として含まれていてもよいが、さらに、後述する副成分等のようなその他の成分が含まれていてもよい。以下の説明では、必須成分であるベースポリマーおよび（メタ）アクリル系化合物を、それぞれ（A）成分および（B）成分と称し、上記副成分を（C）成分と称する。

#### 【0038】

（I）（A）成分：ベースポリマー

まず、（A）ベースポリマーについて具体的に説明する。一般に、感光性樹脂組成物は、1種類以上のポリマー成分と1種類以上のオリゴマー成分とを含有しているが、本発明では、感光性樹脂組成物の中で含有重量が最も大きいポリマー成分をベースポリマーと称する。この（A）ベースポリマーは、水系現像性を実現するために、構造中（ポリマー鎖中）に水酸基を含有することが好ましい。このベースポリマーを、以下の説明では、適宜、水酸基含有ベースポリマーと称する。

#### 【0039】

＜水酸基含有ベースポリマー＞

上記水酸基含有ベースポリマーとしては、構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂が好ましく用いられる。この水酸基含有ポリマーは、1種類を用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。さらに、上記水酸基含有ベースポリマーの中でも、ポリイミド樹脂を用いることが好ましく、特に、アミノ基含有フェノール誘導体を原料の一部として用いたポリイミド樹脂を用いることがより好ましい。

#### 【0040】

また、上記水酸基含有ベースポリマーの重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、下限値が5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。また、重量平均分子量の上限値は、100000以下であることが好ましく、80000以下であることがより好ましく、50000以下であることが特に好ましい。上記の重量平均分子量は、液体クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

#### 【0041】

また、上記水酸基含有ベースポリマーの水酸基 1 個あたりの重量平均分子量（以下、水酸基当量とする）は、5000 以下であることが好ましく、3000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることが最も好ましい。水酸基当量が 5000 を超えると、上記水酸基含有ベースポリマーを用いた感光性ドライフィルムレジストの水系現像性を実現することが困難になる。上記水酸基含有ベースポリマーの水酸基当量は、当該水酸基含有ベースポリマーの原料の分子量および仕込み量の重量比より計算して求めることができる。

#### 【0042】

次に、水酸基含有ベースポリマーの具体例である、ポリイミド樹脂およびポリアミド樹脂について詳細に説明する。

#### 【0043】

##### ＜水酸基を含有するポリイミド樹脂＞

上記水酸基含有ベースポリマーとして水酸基を含有するポリイミド樹脂（水酸基含有ポリイミド樹脂と称する）を用いることで、耐熱性、対屈曲性、機械特性、電気絶縁性、および耐薬品性に優れた感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。特に、構造中に水酸基を含有することで、水系現像性を実現することが可能になる。

#### 【0044】

本発明にかかる水酸基含有ポリイミド樹脂の具体的な種類は特に限定されるものではないが、本発明では、特に、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂が好ましく用いられる。このアミノ基含有フェノール誘導体は、①2つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ②両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の1つがアミノ基で置換されているという構造を有する化合物である。

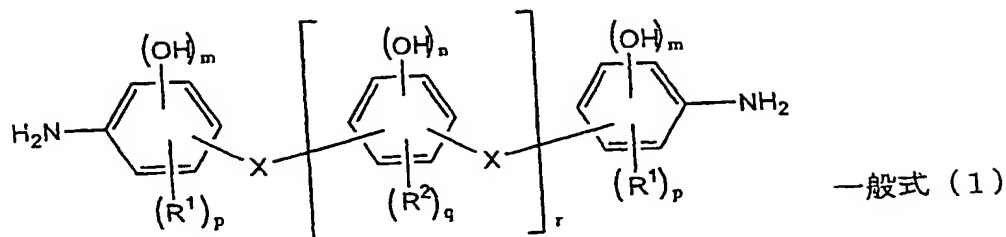
#### 【0045】

より具体的には、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次の一般式（1）

#### 【0046】



## 【化5】



## 【0047】

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～10の整数である。)

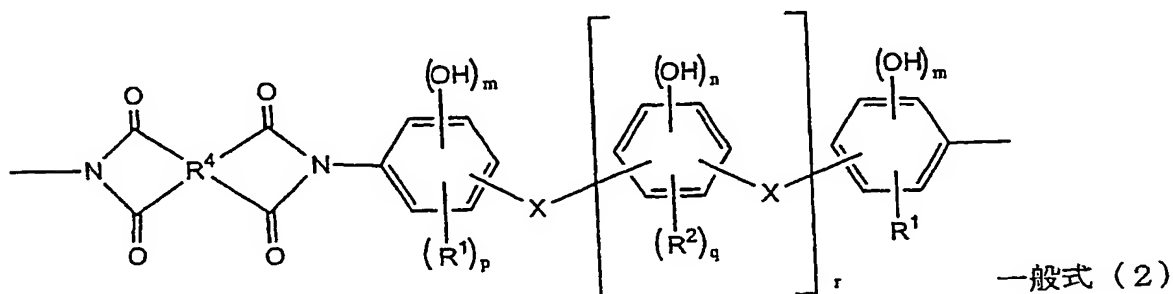
で表される化合物を挙げることができる。

## 【0048】

したがって、本発明にかかる水酸基含有ベースポリマーの好ましい一例としては、例えば、次の一般式(2)

## 【0049】

## 【化6】



## 【0050】

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$

は水素原子または炭素数 1～9 のアルキル基を示す。) であり、X は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または  $C(CF_3)_2-$  であり、 $R^4$  は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示す。 $m$  および  $p$  は  $m+p=4$  を満たす 0 以上の整数、 $n$  および  $q$  は  $n+q=4$  を満たし、かつ  $n$  は 0 以上の整数、かつ  $q$  は 0 以上の整数、 $r$  は 0～3 の整数である。) )

で表される繰り返し単位を少なくとも 1 つ含有するポリイミド樹脂を挙げることができる。

#### 【0051】

上記のような水酸基含有ポリイミド樹脂を (A) 成分：ベースポリマーとして用いれば、得られる感光性ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液への溶解性を向上させることができる。また、上記水酸基含有ポリイミド樹脂としては、様々な種類のものを用いることが可能であるが、これら水酸基含有ポリイミド樹脂は単独で用いてもよいし、2 種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0052】

なお、本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、有機溶媒に溶解するものであることがより好ましい。すなわち、本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、水酸基に加えて、各種有機溶媒に溶解可能な構造を有していることが好ましい。上記有機溶媒としては、特に限定しないが、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、および、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

#### 【0053】

有機溶媒に対する溶解性は、具体的には、上記各種有機溶媒 100 g に対して、20℃で 1.0 g 以上の溶解性を示すことが好ましく、20℃で 5.0 g 以上の溶解性を示すことがより好ましく、20℃で 10 g 以上の溶解性を示すことがさらに好ましい。なお、水酸基含有ポリイミド樹脂の有機溶媒に対する溶解性が、有機溶媒 100 g に対して 20℃で 1.0 g 以下である場合、所望する厚みになるように感光性フィルム層を形成することが困難になる。

## 【0054】

## ＜水酸基含有ポリイミド樹脂の製造方法＞

上記水酸基含有ポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸）から製造することができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより合成される。

## 【0055】

具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒に溶解させる、または、スラリー状に拡散させて、ジアミン溶液を調整する。上記ポリアミド酸は、該ジアミン溶液に、酸二無水物を有機溶媒に溶解またはスラリー状に拡散させた状態、あるいは、固体の状態に添加し反応させて製造される。

## 【0056】

上記ジアミンと酸二無水物の反応（ポリアミド酸の合成反応）の合成条件は特に限定されるものではないが、例えば、温度条件としては、80℃以下であることが好ましく、0～50℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間としては、30分～50時間の範囲内で任意に設定すればよい。

## 【0057】

上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。特に、上記有機極性溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが好ましい。

## 【0058】

上記ジアミンと酸二無水物との反応が進行しポリアミド酸が生成することに伴って、反応液の粘度が上昇する。また、後述するように、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化を同時に行う。そのため、上記有機極性溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが工程上有利となる。

## 【0059】

具体的な上記有機極性溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-

メチルー 2-ピロリドン、N-ビニルー 2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；等を挙げることができる。これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0060】

また、合成するポリアミド酸の平均分子量は、1000～100000の範囲内であることが望ましい。平均分子量が1000未満であれば、ポリアミド酸を用いて最終的に生成されるポリイミド樹脂の分子量も低くなり、当該ポリイミド樹脂をそのまま用いても、得られる感光性フィルム層が脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が100000を超えると、得られるポリアミド酸溶液の粘度が高くなる傾向にあり、取扱いが困難になる場合がある。

#### 【0061】

＜水酸基含有ポリイミド樹脂の原料 1：ジアミン＞

上記ポリアミド酸を合成するために用いられるジアミンは、特に限定されるものではないが、後述する水系現像性を実現するために、1分子中に1つ以上の水酸基を有するジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1つ以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることがより好ましい。また、1分子中に1つ以上の水酸基を有する芳香族系ジアミンを原料の一部として用いることがさらに好ましい。これにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性と水系現像性とを付与することができる。水系現像とは、詳細を後述するが、アルカリ水溶液で現像できることを示す。

#### 【0062】

本発明でポリアミド酸の合成に用いることができる好ましいジアミンとしては、前記一般式(1)に示すアミノ基含有フェノール誘導体を挙げることができる。本発明では、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料（すなわち、前駆体であるポリアミド酸の原料）の一部として、上記アミノ基含有フェノール誘導体を用いることが好ましい。

#### 【0063】

さらに、本発明で用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式 (1) において、 $R^1$  および  $R^2$  が水素原子 (H) であることが特に好ましい。また、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式 (1) において、 $m$  および  $n$  が 1 または 2 であることが特に好ましい。さらに、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式 (1) において、 $r$  が 0 ~ 5 の何れかの整数であることが好ましく、0 ~ 2 のいずれかの整数であることがより好ましい。

#### 【0064】

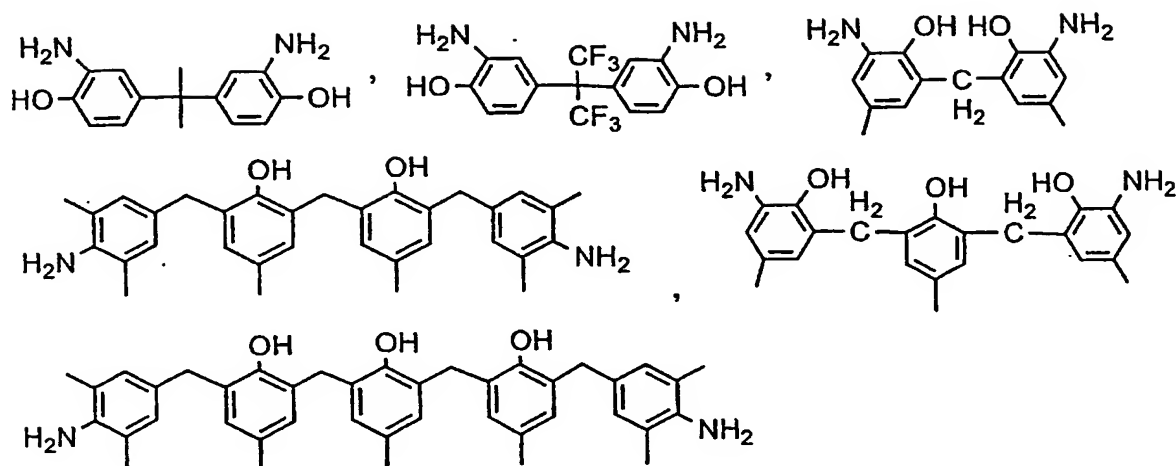
上記アミノ基含有フェノール誘導体のより具体的な例としては、アミノ基を含有するフェノール誘導体であれば特に限定されるものではないが、例えば、2, 2'-ジアミノビスフェノール A、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (群栄化学 (株) 製、商品名 bis-AP-AF)、ビス (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メタン、2, 6-ジ { (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メチル } -4-メチルフェノール、2, 6-ジ { (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メチル } -4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2 種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0065】

本発明で特に好ましく用いられるアミノ基含有フェノール誘導体の構造式の一例を次の化合物群として示す。もちろん、本発明はこれら各化合物に限定されるものではない。

#### 【0066】

## 【化7】



## 【0067】

さらに、本発明では、上記水酸基を有するジアミン以外に他のジアミンを原料の一部として同時に用いてもよい。具体的には、例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコーン（以下、シリコンジアミンと称する）、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン等の化合物を挙げることができるが特に限定されるものではない。このような他のジアミンは、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

## 【0068】

<水酸基含有ポリイミド樹脂の原料2：酸二無水物>

上記ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物としては、カルボキシル基を有する酸二無水物、すなわちカルボン酸二無水物であれば特に限定されるものではないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性が高いポリイミド樹脂を得るためには、芳香環を2個以上有する酸二無水物を少なくとも一部用いることが好ましく、芳香環を4個以上有する酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

## 【0069】

具体的な酸二無水物としては、カルボン酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタン

テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。上記酸二無水物は、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0070】

上記酸二無水物のうち、特に、(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、(3, 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物等のように、芳香環を2個以上有する酸二無水物を一部用いることが好ましい。

#### 【0071】

上記ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、上記ジアミンと酸二無水物とを、それぞれ少なくとも1種類ずつ用いて反応を行えばよい。すなわち、アミノ基含有誘導体(水酸基を含有するジアミン)を少なくとも一部として含むジアミン成分と、上記酸二無水物とを用いて、上述したように、有機溶媒中で重合反応を行うことにより、水酸基を分子鎖中に1つ以上含有するポリアミド酸を得ることができる。

#### 【0072】

このとき、ジアミンと酸二無水物が実質上等モルであれば、酸成分1種およびジアミン成分1種のポリアミド酸になる。また、2種以上の酸二無水物成分および2種以上のジアミン成分を用いる場合、複数のジアミン成分全量のモル比と複数の酸二無水物成分全量のモル比とを、実質上等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

#### 【0073】

<ポリアミド酸のイミド化>

本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、上述したようにして合成されるポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱水閉環は、例えば、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手法によって行うことができる。

#### 【0074】

共沸溶媒を用いた共沸法は、具体的には、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により水を積極的に系外へ除去すればよい。

#### 【0075】

熱的手法による脱水閉環は、ポリアミド酸溶液を加熱して行えばよい。あるいは、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行えばよい。さらに、フッ素樹脂コート等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような熱的手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0076】

なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

#### 【0077】

一方、化学的手法による脱水閉環は、上記ポリアミド酸溶液に、脱水剤と、必要に応じて触媒として、触媒量の第3級アミンとを加えて、加熱処理を行えばよい。なお、この加熱処理は、上記の熱的手法にて行った加熱処理を指すものとする。これにより、ポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0078】

化学的手法にて用いた上記脱水剤としては、一般的には、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物が用いられるが特に限定されるものではない。また、上記第3級アミンとしては、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、イミダゾール、ピコリン等を用いればよいが、これら化合物に特に限



定されるものではない。

#### 【0079】

なお、本発明で用いられるポリイミド樹脂は、フェノール性水酸基を有するため、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられるため、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

#### 【0080】

上記のようにして得られた水酸基含有ポリイミド樹脂に、さらに反応性・硬化性を付与するためには、可溶性ポリイミドに反応可能なエポキシ基を有する化合物を用いて、各種の官能基を導入すればよい。ここで、エポキシ基を有する化合物は、光重合性基および／または熱重合性官能基として、エポキシ基、炭素間三重結合、および炭素間二重結合から選ばれる官能基を二つ以上有してなる化合物である。

#### 【0081】

したがって、上記水酸基含有ポリイミド樹脂に反応性や硬化性を付与するために導入される官能基は、エポキシ基、炭素間三重結合、および炭素間二重結合から選ばれる少なくとも2つの官能基であって、光重合性基および／または熱重合性官能基となるものである。このようにして得られた上記光重合性基および／または熱重合性官能基を導入されてなる水酸基含有ポリイミド樹脂は、良好な硬化性や接着性を有している。

#### 【0082】

また、プリント基板やパターン回路との接着性や接着時の加工性を向上するために、上記水酸基含有ポリイミド樹脂に加えて他の樹脂を併用してもよい。このような樹脂としては特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂；等を挙げることができる。これら樹脂は、水酸基含有ポリイミドと組み合わせる場合には、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0083】

### ＜水酸基を含有するポリアミド樹脂＞

本発明では、上記水酸基含有ベースポリマーとして、水酸基含有ポリイミド樹脂に代えて、水酸基を含有するポリアミド樹脂（水酸基含有ポリアミド樹脂と称する）を用いることもできる。水酸基含有ポリアミド樹脂を用いることで、耐加水分解性に優れた感光性ドライフィルムレジストを得ることができるとともに、構造中に水酸基を含有することで、水系現像性を実現することが可能になる。

#### 【0084】

上記水酸基含有ポリアミド樹脂としては特に限定されるものではない。これら水酸基含有ポリアミド樹脂は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。さらに、本発明では、水酸基含有ベースポリマーとして、水酸基含有ポリイミド樹脂と水酸基含有ポリアミド樹脂とを併用してもよい。

#### 【0085】

(I I) (B) 成分: (メタ) アクリル系化合物

次に (B) (メタ) アクリル系化合物について説明する。前述したように、一般に、感光性樹脂組成物は、1種類以上のポリマー成分と1種類以上のオリゴマー成分とを含有しているが、この (B) (メタ) アクリル系化合物は、オリゴマー成分に相当する。

本発明にかかる感光性樹脂組成物では、(A) ベースポリマー（水酸基含有ベースポリマー）に (B) (メタ) アクリル系化合物を組み合わせ必須成分として含有させる。これにより、水性現像性を実現したフィルム状の感光性材料（感光性ドライフィルムレジスト）を得ることができるとともに、得られる感光性ドライフィルムレジストの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。

#### 【0086】

すなわち、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。それゆえ、例えば、プリント基板等の電子部品を製造する際に、ベースフィルムとなるポリイミドフィルムや、導電層となる電解銅箔の光沢面に対して150℃以下での熱ラミネートが可能になる。

## 【0087】

＜(B) (メタ) アクリル系化合物の具体例＞

本発明で用いられる (メタ) アクリル化合物とは、アクリル化合物、メタクリル化合物、エポキシアクリート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリート、イミドアクリートからなる群から選択される、少なくとも1種の化合物を示す。上記 (メタ) アクリル系化合物は、1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

## 【0088】

本発明にかかる感光性樹脂組成物に含有される (B) (メタ) アクリル系化合物の総重量は特に限定されるものではないが、(A) 水酸基含有ベースポリマー 100 重量部に対して、0～100 重量部の範囲内で含有されることが好ましく、0～80 重量部の範囲内で含有されることがより好ましく、0～50 重量部の範囲内で含有されることがさらに好ましい。

## 【0089】

ベースポリマー 100 重量部に対して、100 重量部を超える (メタ) アクリル系化合物を含有させると、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下し、ラミネート処理時に、(メタ) アクリル系化合物がしみ出してしまう可能性がある。

## 【0090】

本発明にかかる感光性樹脂組成物には、特に、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の (メタ) アクリル基を有する (メタ) アクリル化合物 (説明の便宜上、エポキシ (メタ) アクリル化合物と称する) を含有されることが好ましい。このような (メタ) アクリル化合物を用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐加水分解性および銅箔への接着強度を向上させることが可能となる。

## 【0091】

上記エポキシ (メタ) アクリル化合物としては、具体的には特に限定されるものではないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物；NK オリゴEA-1010、EA-6310 (何れも商品名、新中村化学製) 等のエポキシアクリレ

ート；等を挙げることができる。

#### 【0092】

また、本発明で用いられる（メタ）アクリル系化合物は、1分子中に少なくとも2つの水酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましく、さらには1分子中に少なくとも4つの水酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましい。このようなエポキシ（メタ）アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液への溶解性を向上させ、現像時間の短縮化を実現することができる。

#### 【0093】

1分子中に少なくとも2つの水酸基を含有するエポキシ（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えば、リポキシSP-2600（商品名、昭和高分子製）、NKオリゴEA-1020、EA-6340（何れも商品名、新中村化学製）、カラヤットR-280、R-190（何れも商品名、日本化薬製）、Ebecryl 600、Ebecryl 3700（何れも商品名、ダイセルUCB製）等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート；Ebecryl 3200、Ebecryl 3500、Ebecryl 3701、Ebecryl 3703（何れも商品名、ダイセルUCB製）等の変性ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート；NKオリゴEA-6320、EA-6340（何れも商品名、新中村化学製）等のフェノールノボラックエポキシアクリレート；カラヤットR-167、MAX-2104（何れも商品名、日本化薬製）、デナコールアクリレートDA-212（商品名、ナガセ化成製）等の変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；デナコールアクリレートDA-721（商品名、ナガセ化成製）等の変性フタル酸ジアクリレート；NKオリゴEA-1020（商品名、新中村化学製）等のクレゾールノボラックエポキシアクリレート；等を挙げることができる。

#### 【0094】

本発明で用いられる（メタ）アクリル系化合物としては、上記のエポキシ（メタ）アクリレート、水酸基を含有する（メタ）アクリル系化合物のほかに、ウレタンアクリレート、イミドアクリレート、それ以外のアクリル化合物、メタクリル化合物を用いることができる。

#### 【0095】

まず、ウレタンアクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。本発明で用いることができるウレタンアクリレートは具体的には特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスM-1100、M-1310（商品名、東亜合成製）、カラヤッドUX-4101（商品名、日本化薬製）等を挙げることができる。

#### 【0096】

また、イミドアクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせる基材（ポリイミドフィルム、銅箔等）への密着性を向上させることができる。本発明に用いるイミドアクリレートは、具体的には特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスT0-1534、T0-1429、T0-1428（商品名、東亜合成製）を挙げることができる。

#### 【0097】

さらに、上記に示した以外のアクリル化合物、メタクリル化合物（以下（メタ）アクリル化合物と総称する）としては、特に限定されるものではないが、後述する光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも2つの炭素間二重結合を有する多官能の（メタ）アクリル化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性ドライフィルムレジストに耐熱性を付与するために、1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有する（メタ）アクリル系化合物を用いることが好ましい。

#### 【0098】

1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有し、かつ炭素間二重結合を少なくとも2つ有する（メタ）アクリル系化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスM-210、M-211B（何れも商品名、東亜合成製）、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200（何れも商品名、新中村化学製）等のビスフェノールA E0変性ジ（メタ）アクリレート；アロニックスM-208（商品名、東亜合成製）等のビスフェノールF E0変性（ $n=2 \sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコールアクリレートDA-250（商品名、ナガセ化成製）、ビスコート#540（商品名、大阪有機化学工業製）等のビスフェノールA P0変性（ $n=2 \sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコ

ールアクリレートDA-721（商品名、ナガセ化成製）等のフタル酸PO変性ジアクリレート；等を挙げることができる。

#### 【0099】

さらに、芳香環は含まないが、炭素間二重結合を少なくとも2つ有する（メタ）アクリル系化合物としては、例えば、アロニックスM-215（商品名、東亜合成製）等のイソシアヌル酸 E0 変性ジアクリレートや、アロニックスM-315（商品名、東亜合成製）、NKエステルA-9300（商品名、新中村化学製）等のイソシアヌル酸 E0 変性トリアクリレート等も用いることができる。なお、上記E0変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示し、PO変性とは、プロピレンオキサイド変性部位を有することを示す。

#### 【0100】

上記（メタ）アクリル系化合物の中でも、特に、1分子内のエチレンオキサイド変性（E0変性）部位の繰り返し単位（ $-(CH_2CH_2O)-$ ）の数、または、1分子内のプロピレンオキサイド変性（PO変性）部位の繰り返し単位（ $-(CH(CH_3)CH_2O)-$ ）の数が10以上である（メタ）アクリル系化合物を用いることが特に好ましい。上記の繰り返し単位を10以上有することにより、得られる感光性ドライフィルムレジストにラミネート処理時の熱流動性を付与することができる、さらにアルカリ水溶液への溶解性を向上する（すなわち水性現像性を高める）こともできる。

#### 【0101】

上記E0変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数をも10以上有してなる（メタ）アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、NKエステル A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200（何れも商品名、新中村化学製）等のビスフェノールA E0変性ジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールF E0変性（ $n=10\sim20$ ）ジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールA PO変性（ $n=10\sim20$ ）ジ（メタ）アクリレート；等を挙げることができる。

#### 【0102】

このようなE0変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の

数を10以上有してなる(メタ)アクリル系化合物は、本発明の感光性樹脂組成物に含有される全ての(メタ)系アクリル化合物の総重量に対して、少なくとも10重量部含有されていることが好ましく、少なくとも20重量部以上含有されていることがより好ましい。

### 【0103】

#### (III) (C) 副成分

次に、(C) 副成分について具体的に説明する。本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記(A) ベースポリマーおよび(B) (メタ)アクリル系化合物が必須成分であるが、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、これら必須成分以外のその他成分を含有していてもよい。その他の成分としては、感光性ドライフィルムレジストに接着性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分が挙げられる。

### 【0104】

上記その他の成分としては、特に限定されるものではないが、本発明では、エポキシ樹脂、難燃剤、硬化促進剤および/または硬化剤、光反応開始剤および/または増感剤から選択される少なくとも一種を挙げることができる。本発明では、これら群の各物質をまとめて、上記必須成分に対する意味で(C) 副成分と称する。なお、本発明では、この「(C) 副成分」とは、必須成分以外の成分である「その他の成分」を指すものとし、それゆえ、「(C) 副成分」と「その他の成分」との指す範囲は同じである。

### 【0105】

#### <エポキシ樹脂>

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(C) 副成分としてエポキシ樹脂を含有してもよい。本発明にかかる感光性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有していれば、得られる感光性ドライフィルムレジストにおいて、銅箔やポリイミドフィルム等への接着性を向上することができる。

### 【0106】

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、エピコート828、834、1001、1002、1003、1004

、1005、1007、1010、1100L（何れも商品名、油化シェル（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート5050、5051、5051H（何れも商品名、油化シェル（株）製）等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ESC N-220L、220F、220H、220HH、180H65（何れも商品名、油化シェル（株）製）等のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂；1032H60（商品名、油化シェル（株）製）、EPPN-502H（商品名、日本化薬製）、ESN-375、ESN-185（何れも商品名、新日鐵化学（株）製、ナフタレンアラルキルノボラック型エポキシ樹脂）等のノボラック型エポキシ樹脂；YX4000H（商品名、油化シェル（株）社製）等のビスフェノール型エポキシ樹脂；等を挙げることができる。

#### 【0107】

また、上記以外に、ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等も用いることができる。

#### 【0108】

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上述した各種エポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

#### 【0109】

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記エポキシ樹脂の含有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、（A）成分（ベースポリマー）100重量部に対して1～100重量部の範囲内で含有させることが好ましく、1～50重量部の範囲内で含有させることがより好ましく、2～30重量部の範囲内で含有させることが特に好ましい。

#### 【0110】

上記エポキシ樹脂の含有量が（A）成分100重量部に対し1重量部未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性が低下するため好ましくない。一方、100重量部を超えると、得られる感光性ドライフィルムレジスト



の耐熱性および耐屈曲性の低下を引き起こす可能性があるため好ましくない。

#### 【0111】

##### <難燃剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、硬化後の感光性ドライフィルムレジストに難燃性を付与するために、(C) 副成分として難燃剤を含有してもよい。この難燃剤としては、特に限定されるものではないが、リン酸エステル、縮合リン酸エステル等のリン系化合物；リン原子および窒素原子を分子内に有するリンー窒素含有化合物；含臭素（メタ）アクリル化合物等の含臭素有機化合物；芳香族環の含有率が高いシリコン化合物；等を挙げることができる。これら難燃剤は単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0112】

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記難燃剤の含有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、必須成分すなわち上記（A）成分（ベースポリマー）および（B）成分（（メタ）アクリル系化合物）の総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内とすることが好ましく、1～50重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

#### 【0113】

上記難燃剤が、必須成分の総重量100重量部に対して1重量部未満であると、十分な難燃効果が得られないため好ましくない。一方、100重量部を超えると、Bステージ（半硬化）状態の感光性ドライフィルムレジストにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があります、さらに硬化物の物性に悪影響を与える傾向があるため好ましくない。

#### 【0114】

##### <硬化促進剤および／または硬化剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物において、(C) 副成分としてエポキシ樹脂を用いた場合、得られる感光性ドライフィルムレジストの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に硬化促進剤および／または硬化剤を添加してもよい。これら硬化促進剤および／または硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化を効率良く行う

ことができるものであれば特に限定されないが、例えば、イミダゾール系化合物、酸無水物、第3級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類（4，4'－ジアミノジフェニルメタンや4，4'－ジアミノジフェニルスルホン等）、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物等を用いることができる。これらの硬化促進剤および／または硬化剤は、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0115】

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記硬化促進剤および／または硬化剤の含有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、（A）成分（ベースポリマー）100重量部に対し0.1～20重量部の範囲内で含有することが好ましく、1～20重量部の範囲内で含有することがより好ましく、0.5～15重量部の範囲内で含有することが特に好ましい。上記の硬化促進剤および／または硬化剤が、（A）成分100重量部に対して0.1重量部未満であると、エポキシ樹脂の硬化が十分に行うことができないため好ましくない。一方、20重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性があるため好ましくない。

#### 【0116】

##### <光反応開始剤および／または増感剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、得られる感光性ドライフィルムレジストに現像性を付与するために、（C）副成分として、光反応開始剤および／または増感剤を含有していてもよい。光反応開始剤および／または増感剤を添加してなる感光性ドライフィルムレジストを露光した場合、当該感光性ドライフィルムレジストの露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域との間で、感光性ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液への溶解性を十分に異なるようにすることができる。それゆえ露光後の感光性ドライフィルムレジストでは、良好なパターンを得ることが可能となり、優れた現像性を得ることが可能になる。

#### 【0117】

上記光反応開始剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることが

できる。

#### 【0118】

ラジカル発生剤としては、特に限定されるものではないが、g線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のケトン化合物；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物；ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン化合物；等を挙げることができる。特に、ホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0119】

また、上記光カチオン発生剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリフェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、ジアゾニウム塩類等を挙げることができる。なお、上記塩類の他に、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合してもよい。

#### 【0120】

さらに、上記光塩基発生剤としては、特に限定されるものではないが、ニトロベンジルアルコールまたはジニトロベンジルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるベンジルアルコール-ウレタン化合物；ニトロ-1-フェニルエチルアルコールまたはジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるフェニルアルコール-ウレタン化合物；ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートとの反応により得られるプロパノール-ウレタン化合物；等を挙げることができる。

#### 【0121】

また、上記光酸発生剤としては、特に限定されるものではないが、ヨードニウ

ム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物；ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物；等を挙げることができる。あるいは、ジアゾニウム塩やビス（トリクロロメチル）トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物を用いることもまた好ましい。

#### 【0122】

一方、上記増感剤としては、特に限定されるものではないが、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノ）クマリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン等を挙げることができる。

#### 【0123】

上記光反応開始剤および／または増感剤は、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。また、ラジカル発生剤と増感剤とを組み合わせ用いることもできる。この場合、特に、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド等のパーオキサイドと3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンとの組み合わせが好ましい。

#### 【0124】

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記光反応開始剤および／または増感剤の含有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、必須成分すなわち上記（A）成分（ベースポリマー）および（B）成分（（メタ）アクリル系化合物の総重量100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲内で含有することが好ましく、0.01～10重量部の範囲内で含有することがより好ましい。上記光反応開始剤および／または増感剤の含有量が、必須成分の総重量100重量部に対して、0.001重量部未満である、あるいは、10重量部を超えると、増感効果が得られず、現像性に対して悪い影響を及ぼす可能性があるため好ましくない。

#### 【0125】

なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、当該感光性樹脂組成物お

よび／または得られる感光性ドライフィルムレジストの用途に応じて、上記エポキシ樹脂、難燃剤、硬化促進剤、硬化剤、光反応開始剤、増感剤以外の成分が（C）副成分として含有されていてもよいことは言うまでもない。

#### 【0126】

##### （I V）感光性樹脂組成物の調製方法

次に、上述した感光性樹脂組成物の調製方法について具体的に説明する。本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記（A）成分：水酸基含有ベースポリマー、（B）成分：（メタ）アクリル系化合物、および（C）成分：副成分、並びにその他の成分を任意の割合で混合してなる混合物（組成物）である。また、本発明にかかる感光性樹脂組成物を有機溶媒中で均一に溶解または分散させた溶液を、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液（便宜上、感光性樹脂組成物溶液と略す）という。

#### 【0127】

上記感光性樹脂組成物を調製する具体的な方法は特に限定されるものではないが、有機溶媒に上記（A）～（C）成分を添加して溶解または分散させることにより、上記感光性樹脂組成物溶液を調製する方法が好ましく用いられる。この方法では、有機溶媒を介して各成分を均一に混合させることができるとともに、後述する感光性ドライフィルムレジストを製造する際に、当該感光性樹脂組成物を利用することができるため好ましい。

#### 【0128】

有機溶媒に上記（A）～（C）の成分を添加して溶解または分散させる条件、すなわち感光性樹脂組成物溶液の調製条件については特に限定されるものではなく、上記各成分を十分に溶解または分散できる温度や攪拌条件等を採用すればよい。

#### 【0129】

上記有機溶媒としては、感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解することができる有機溶媒であれば、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メチルアルコール、エチルアルコール

等のアルコール系溶媒；等を挙げることができる。これらの有機溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うため、上記有機溶媒としては、できるだけ沸点の低いものを選択することが、製造工程上、有利である。

#### 【0130】

##### (V) 感光性ドライフィルムレジストおよびその製造方法

次に、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストおよびその製造方法について説明する。本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性樹脂組成物から製造されるものであれば特に限定されないが、後述するように、感光性樹脂組成物の層のみからなる単層構成、支持体フィルムおよび感光性樹脂組成物の層からなる2層構成（2層構造シート）、保護フィルム、感光性樹脂組成物の層、支持体フィルムの順で積層されてなる3層構成（3層構造シート）等を挙げることができる。

#### 【0131】

すなわち、本発明には、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体であってもよい。また、上記支持体フィルムおよび保護フィルムは同じフィルムを併用してもよい。

#### 【0132】

上記感光性ドライフィルムレジストの製造方法についても特に限定されるものではないが、好ましい製造方法としては、上記感光性樹脂組成物溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製（形成）する方法を挙げることができる。この方法では、上記感光性樹脂組成物溶液中の有機溶媒を乾燥により除去すること、感光性樹脂組成物をフィルム状に形成してなる感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。

#### 【0133】

このように得られた感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態（Bステージ）で保持したものである。それゆえ、熱ラミネート処理等

の熱圧着処理を行う場合には、上記感光性ドライフィルムレジストは適度な流動性を発揮することができる。これにより、プリント基板（プリント配線板）のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

#### 【0134】

##### ＜感光性樹脂組成物の塗布および乾燥＞

上記感光性樹脂組成物溶液を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の各種方法を用いることができる。具体的には、例えば、バーコーター等のコーティング手段を用いて塗布する方法や、各種スプレー等の吹き付け手段を用いて塗布する方法等を挙げることができる。また、塗布により形成される感光性樹脂組成物溶液の層の厚みについても特に限定されるものではなく、乾燥後の厚みが用途に応じた厚みとなるように設定すればよい。例えば、後述する実施例のように、プリント基板を製造する用途では、乾燥後の厚みが $20 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内にすることが好ましい。

#### 【0135】

塗布後の感光性樹脂組成物溶液の層を乾燥する方法としては、特に限定されるものではないが、加熱および／または熱風吹き付けによる方法を好ましく用いることができる。この加熱および／または熱風吹き付けによる乾燥する温度は、感光性樹脂組成物に含有される（メタ）アクリル基、エポキシ基などの硬化性基が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、 $120^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $100^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。また、乾燥時間は有機溶媒を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

#### 【0136】

##### ＜支持体フィルム＞

上記支持体フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルム等、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入

る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムの感光性ドライフィルムレジストとの接合面については、密着性と剥離性とを向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。

#### 【0137】

上記支持体フィルムの厚みは特に限定されるものではないが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。支持体フィルムの厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満であると、支持体フィルムにしわが生じて、操作性が低下する傾向があるため好ましくない。また、支持体フィルムの厚みが $50 \mu\text{m}$ を超えると、感光性ドライフィルムレジストを巻き取り難くなるため好ましくない。

#### 【0138】

##### <エポキシ樹脂層の形成>

上記のようにして製造された感光性ドライフィルムレジストにおいては、さらに、その表面にエポキシ樹脂層を形成してもよい。このエポキシ樹脂層は、銅箔への接着性を向上させるために設けられる。上記エポキシ樹脂層は、エポキシ樹脂を溶解させた有機溶媒溶液を用いて、薄い層状となるように形成される。なお、上記有機溶媒溶液には、さらに硬化剤が含有されていてもよい。

#### 【0139】

感光性ドライフィルムレジスト表面にエポキシ樹脂層を形成する具体的な方法は特に限定されるものではないが、例えば、次に示す2つの方法のうち何れかのを用いることができる。すなわち、

①感光性ドライフィルムレジスト表面にバーコーター等を用いて上記エポキシ樹脂の有機溶媒溶液を直接塗布して乾燥し、エポキシ樹脂層を形成する方法

②保護フィルムにエポキシ樹脂の有機溶媒溶液を塗布・乾燥した後、表面にエポキシ樹脂層が形成された保護フィルムを感光性ドライフィルムレジストにラミネートし、後に保護フィルムを剥離することによって感光性ドライフィルムレジスト側に転写させる方法

の何れかの方法である。

#### 【0140】



本発明においては、上記何れの方法を用いてもよいが、②の方法では、保護フィルムの耐熱性が劣る場合には、乾燥温度は有機溶媒が蒸発する温度でありあまり高すぎない方が好ましい。この場合の乾燥温度は、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは80℃以下である。

#### 【0141】

##### <保護フィルム>

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上述したように、保護フィルムを備えていてもよい。この保護フィルムは、上記感光性ドライフィルムレジストの表面（接着面）に積層されている。この保護フィルムを貼り合わせることで、感光性ドライフィルムレジストの使用前に、接着面に空気中のゴミや塵が付着することを防止したり、乾燥によって品質が劣化することを防止したりすることができる。

#### 【0142】

上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジストの使用時に剥離するようになっていたことが好ましい。つまり、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストが保護フィルムを備える構成である場合には、使用時に剥離できるような保護フィルムを積層しておくことが好ましい。さらに、上記保護フィルムにおける感光性ドライフィルムレジストとの接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れていることが好ましい。

#### 【0143】

上記保護フィルムを剥離可能に積層する方法または構成については特に限定されるものではない。例えば、保護フィルムを、感光性ドライフィルムレジストの接着面に10～50℃の範囲内の温度でラミネートして積層する方法を好ましく用いることができる。この温度範囲内でラミネートすれば、保護フィルムを使用時に剥離することが可能となる。これに対して、ラミネート処理時の温度が50℃よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカールが生じることになる。

#### 【0144】

上記保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、

ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールとの共重合体フィルム」（以下、（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムとの貼り合せ体」、もしくは「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルムとなる）を挙げることができる。

#### 【0145】

上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性を備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト（感光性樹脂組成物の層）、支持体フィルムの3層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上することができる。

#### 【0146】

##### （VI）本発明の用途

このように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストは、優れた水系現像性を有するとともに、耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、耐屈曲性等の諸物性についても優れたものとすることができる。

#### 【0147】

従来、水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストとしては、カルボキシル基を導入したベースポリマーを用いる技術が知られているが、この技術では、得られる感光性樹脂組成物・感光性ドライフィルムレジストの耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、耐屈曲性が低くなるという問題があった。また、水酸基を含有するベースポリマーとして、フェノール環を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いるものが知られているが、これも耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、残膜率が低かったり、現像プロセスウィンドウが狭かったりする等、実用に供するには多くの問題点を有していた。

#### 【0148】

これに対して、本発明では、アミノ基含有フェノール誘導体を原料の一部として用いたポリイミド樹脂等をベースポリマーとして用い、さらに（メタ）アクリル系化合物をオリゴマー成分として用いている。そのため、上記従来の問題点（水性現像性と諸物性との両立ができないという点）を有効に解決することができる。その結果、本発明にかかる感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストを用いて、例えばプリント基板を製造する場合には、その製造を容易なものとすることができる。

#### 【0149】

本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストの用途としては、特に限定されるものではないが、代表的な用途としては、上記のように電子部品を実装するプリント配線板（プリント基板）を挙げることができる。したがって、本発明には、上記感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストを用いて得られるプリント基板も含まれる。

#### 【0150】

##### <プリント基板>

本発明にかかるプリント基板としては、上述した感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層（絶縁保護フィルム）として形成してなっているものを挙げることができる。より具体的な例として、パターン回路が形成されてなる銅箔（以下、回路付きCCLと記載）を用いる場合を説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、多層のプリント基板を形成する場合にも、同様の手法により層間絶縁層を形成することができる。

#### 【0151】

まず、上述した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。以下では、保護フィルムが剥離された2層構造のものを支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストと記載する。そして、感光性ドライフィルムレジストと回路付きCCLとが対向するように、当該回路付きCCLを、支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼

り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

#### 【0152】

上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、または熱ロールラミネート処理（以下、両処理を、単にラミネート処理と記載）によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度（以下、熱圧着可能温度と記載）以上であればよい。具体的には、上記処理温度は、50～150℃の範囲内であることが好ましく、60～120℃の範囲であることより好ましく、特に80～120℃の範囲内であることがさらに好ましい。

#### 【0153】

上記処理温度が150℃を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行してしまうため好ましくない。一方、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストと、回路付きCCLの銅回路やベースフィルムとの接着性が低下する。

#### 【0154】

上記熱圧着処理によって、回路付きCCL上に感光性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されてなるプリント基板の前駆体（説明の便宜上、積層中間体と称する）が得られる。次いで、この積層中間体に対してパターン露光および現像を行う。パターン露光および現像に際しては、上記積層中間体の支持体フィルム上にフォトマスクパターンを配置し、当該フォトマスクを介して露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトマスクパターンに応じた穴（ビア）が形成される。

#### 【0155】

なお、上記の例では、支持体フィルムは露光処理後に剥離している。感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。しかしながら、支持体フィルムの剥離はこの段階に限定されるも

のではなく、回路付き CCL 上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わせられた後に、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。

#### 【0156】

上記露光に用いる光源としては、300～430 nm の光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常 450 nm 以下の光を吸収して機能するためである。

#### 【0157】

##### <現像液>

また、上記現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、該塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されるものではなく、水であってもよく、有機溶媒であってもよい。特に、本発明では、少なくとも水を用いることが非常に好ましい。

#### 【0158】

前述したように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストは、水系現像性を有している。この水系現像とは、塩基性化合物が溶解した塩基性水溶液（アルカリ水溶液）で現像することを指し、水系現像性とは水性現像が可能なことを指す。したがって、本発明において現像処理に用いられる現像液は、溶媒として少なくとも水を用いた塩基性水溶液であることが好ましい。このような水性現像性を実現することで、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、感光性を向上させることができる。

#### 【0159】

上記現像液に用いられる塩基性化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン化合物等を挙げることができる。上記塩基性化合物は単独で用いてもよいし 2 種類以上の化合物を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0160】

上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1～10重量%の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1～5重量%の範囲内とすることがより好ましい。

#### 【0161】

##### <現像方法>

上記プリント基板の製造において、現像処理の具体的な方法（現像方法）は特に限定されるものではないが、現像液（塩基性溶液）中に現像サンプル（支持体フィルムを剥離した積層中間体）を入れて攪拌する方法や、現像液をスプレーして現像サンプルに噴射する方法等を挙げることができる。中でも、現像液をスプレーする方法がより好ましい。

#### 【0162】

現像液をスプレーする方法の具体的な一例としては、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっている方法を挙げることができる。上記スプレー現像機は、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であればよく、特に限定されるものではない。

#### 【0163】

また、現像時間、すなわち、感光性ドライフィルムレジスト上に所定のパターンが得られるまでの時間は、特に限定されるものではないが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると生産性の点から好ましくない。

#### 【0164】

ここで、現像時間の目安として、Bステージ（半硬化）状態の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、例えば、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1%濃度の水酸化ナトリウムの水溶液（液温40℃）を現像液として、スプレー圧0.85MPaで、スプレー現像処理を行う方法を挙げることができる。

このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが180秒間以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が180秒を超えると、作業性が低下する。

#### 【0165】

上記のように、露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行う。これにより感光性ドライフィルムレジストを完全に硬化することができる。その結果、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント基板の絶縁保護膜となる。

#### 【0166】

また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線板の保護層を層間絶縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線板を作製することができる。

#### 【0167】

なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント基板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、もちろん上記の用途以外に用いることも可能である。

#### 【0168】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。感光性樹脂組成物の調整および感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、およびその物性の評価は次のようにして行った。

#### 【0169】

##### 〔感光性ドライフィルムレジストの製造例〕

##### (1) 感光性樹脂組成物の調整

ジオキソランに対して、(A) 水酸基含有ベースポリマーを溶解させ、その固形分重量% (S c) = 30% として、水酸基含有ベースポリマーのワニス (溶液

）を調製した。このベースポリマーのワニスに対して、（B）（メタ）アクリル系化合物、（C）副成分を混合・攪拌し、感光性樹脂組成物溶液を調製した。

#### 【0170】

##### （2）感光性ドライフィルムレジストの作製

上記感光性樹脂組成物溶液を、乾燥後の厚み（感光性ドライフィルムレジストの厚み）が $20 \sim 25 \mu\text{m}$ になるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム（東レ（株）製、商品名ルミラー、厚み $25 \mu\text{m}$ ）を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を $100^\circ\text{C}$ 、2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルム（支持体フィルム）からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層はBステージ状態にある。

#### 【0171】

続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジストの上に、ポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製、商品名GF-1、厚み $40 \mu\text{m}$ ）をロール温度 $20^\circ\text{C}$ 、ニップ圧 $75000 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ の条件でロールラミネートして、保護フィルム/感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルムの三層を有する3層構造シート（積層体サンプル）を得た。

#### 【0172】

##### 〔感光性ドライフィルムレジストの物性の評価〕

上記のようにして製造された感光性ドライフィルムレジストについて、（1）アルカリ溶解性、（2）現像性、（3）耐熱性、（4）電気絶縁性の各物性についての評価を行った。

#### 【0173】

##### （1）アルカリ溶解性（水性現像性の評価の一つ）

まず、電解銅箔（三井金属（株）製、厚み $38 \mu\text{m}$ ）を10%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング（銅箔表面の防錆剤を除去する工程）し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。その後、上記3層構造シートにおける保護フィルムを剥離した後、上記電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に、 $100^\circ\text{C}$ 、 $75000 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ の条件でラミネートした。次いで、PE



Tフィルムを剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシン、商品名ES-655D）を用いて、1%の水酸化ナトリウムの水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像時間30～120秒間の条件で現像処理を行った。現像後のサンプルは、蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。

#### 【0174】

感光性ドライフィルムレジストが貼り合わされた銅箔光沢面から、感光性ドライフィルムレジストが完全に除去されるのに必要な最短の現像時間をBステージ状態の溶解時間とした。この溶解時間が60秒以下のものを合格とし、60秒を超えるものを不合格とした。

#### 【0175】

##### （2）現像性（水性現像性の評価の一つ）

上記（1）と同じ方法で、上記3層構造シートにおける保護フィルムを剥離後、電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に、100℃、75000Pa・mの条件でラミネートした。この積層体サンプルのPETフィルムの上に、100×100μm角および200×200μm角の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm<sup>2</sup>だけ露光した。

#### 【0176】

この積層体サンプルのPETフィルムを剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシン、商品名ES-655D）を用いて、1%の水酸化ナトリウムの水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像時間30秒間～60秒間の条件で現像した。現像によって形成したパターン回路は蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも200×200μm角の四角が現像できていれば合格とした。

#### 【0177】

##### （3）耐熱性（半田耐熱性）

銅箔（三井金属（株）製の電解銅箔、厚み35μm）を5cm角に切断し、10%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。次に4cm角に切断した上記3層構造シートに

おける保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に重ねて、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$ の条件でラミネートした。この積層体サンプルにおける感光性ドライフィルムレジストの表面に波長 $400\text{nm}$ の光を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した後、 $180^{\circ}\text{C}$ で2時間、加熱キュアを行うことにより感光性ドライフィルムレジストを硬化させた。

#### 【0178】

この積層体サンプルを、(i) 常態 ( $20^{\circ}\text{C}$ /相対湿度 $40\%$ の環境で24時間)、(ii) 吸湿 ( $40^{\circ}\text{C}$ /相対湿度 $85\%$ の環境で48時間) 調湿した後に、 $270^{\circ}\text{C}$ 以上の溶融半田に30秒間ディップし、銅箔と感光性ドライフィルムレジストとの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。

#### 【0179】

また、溶融半田の温度を徐々に上げていき、 $10^{\circ}\text{C}$ 毎に30秒間ずつディップして何 $^{\circ}\text{C}$ まで異常が発生しないかについても調べた。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とし、30秒ディップ可能温度が $300^{\circ}\text{C}$ 以上であれば合格とした。

#### 【0180】

##### (4) 電気絶縁性

銅箔付きポリイミドフィルム（新日鐵化学（株）製、商品名エスパネックス、ポリイミドフィルムの厚み $25\mu\text{m}$ 、銅箔の厚み $18\mu\text{m}$ ）の銅箔面、およびレジストフィルム（旭化成（株）製、商品名サンフォート）を用いて、ライン/スペース= $50/50\mu\text{m}$ の櫛型パターンの回路を形成して、回路付きCCLを得た。保護フィルムを剥離した上記3層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジストを、この回路付きCCLの櫛型パターン部分の上を被覆するように重ねて、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$ の条件でラミネートした。この積層体サンプルにおける感光性ドライフィルムレジストの表面に、波長 $400\text{nm}$ の光を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した後、PETフィルムを剥離し、 $180^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱キュアを行うことにより感光性ドライフィルムレジストを硬化させた。

#### 【0181】

この積層体サンプルを、温度 $85^{\circ}\text{C}$ /相対湿度 $85\%$ の条件の恒温恒湿器（エ

スベック製、商品名プラチナスPR-2K)の中に入れ、櫛型パターンの端子間に100Vの電圧を印加し続け、30分間おきに線間絶縁抵抗を測定した。印加時間が500時間の時点での抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上であれば合格とした。500時間未満で回路が短絡してしまうものは不合格とした。

## 【0182】

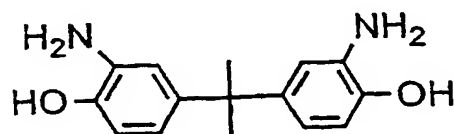
## 〔実施例1〕

＜(A) 水酸基含有ベースポリマーの合成＞

(2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA)、次に示す構造式を有するジアミン、

## 【0183】

## 【化8】



## 【0184】

2, 2'-ジアミノビスフェノールA(群栄化学(株)製、商品名DAM-1)、および、シリコンジアミン(信越化学(株)製、商品名KF-8010)を、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いた。なお、以下の説明では、便宜上、2, 2'-ジアミノビスフェノールAおよびシリコンジアミンについては、何れも商品名で表記する。また、重合用溶媒は、N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いた。

## 【0185】

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにDAM-1を69.7g(0.27モル)、およびDMF100gをとり、攪拌によりDAM-1のDMF溶液を調製した。次に、このDMF溶液に、KF-8010を24.9g(0.03モル)添加し、均一になるまで激しく攪拌し、DAM-1およびKF-8010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA173g(0.30モル)をDMF300gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリア

ミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり真空オーブンで200℃2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、241.0gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

#### 【0186】

この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は475であり、重量平均分子量は25000であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g(20℃)に50g以上溶解した。

#### 【0187】

＜感光性ドライフィルムレジストの作製＞

上記水酸基含有ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を調製した。

#### 【0188】

次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0189】

(A) 水酸基含有ベースポリマー

上記水酸基含有ポリイミド樹脂溶液(固形分で換算) . . . . . 50重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 4$ ) ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B) . . . . . 40重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 30$ ) ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30) . . . . . 10重量部

(C) 副成分(光反応開始剤)

ビス(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア784) . . . . . 1重量部

＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が30秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒デカップ可能温度はそれぞれ $320^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $6.55 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

## 【0190】

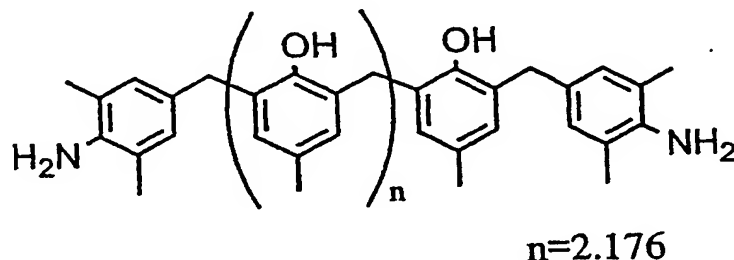
## 〔実施例2〕

## &lt; (A) 水酸基含有ベースポリマーの合成 &gt;

上記ESDA、次に示す構造式を有するアミノ基含有フェノール誘導体（群栄化学（株）製、商品名DAM-R1と記す）、

## 【0191】

## 【化9】



## 【0192】

および、シリコンジアミンKF-8010（商品名）を、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いた。なお、以下の説明では、便宜上、アミノ基含有フェノール誘導体およびシリコンジアミンについては、何れも商品名で表記する。また、重合用溶媒としてはDMFを用いた。

## 【0193】

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにDAM-R1を185g（0.27モル）、およびDMF100gをとり、攪拌によりDAM-R1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、KF-8010を24.9g（0.03モル）添加し、均一になるまで激しく攪拌し、DAM-R1およびKF-8

010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA173g(0.30モル)をDMF300gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり真空オーブンで200℃2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、345gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

#### 【0194】

この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は418であり、重量平均分子量は32000であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g(20℃)に50g以上溶解した。

#### 【0195】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記水酸基含有ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を調製した。

#### 【0196】

次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0197】

(A) 水酸基含有ベースポリマー

上記水酸基含有ポリイミド樹脂溶液(固形分で換算) . . . . . 60重量部

(B) (メタ)アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$ ) ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30) . . . . . 20重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 10$ ) ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-10) . . . . . 20重量部

(C) 副成分(光反応開始剤)

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819) . . .

# ・ ・ 1 重量部

## <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が60秒となり合格であった。また、現像性は、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ330℃であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $1.30 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

## 【0198】

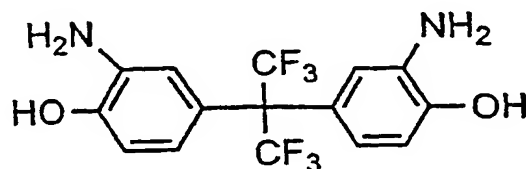
### [実施例3]

#### <(A) 水酸基含有ベースポリマーの合成>

上記のESDA、次に示す構造式を有する2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、bis-AP-AFと記す)、

## 【0199】

### 【化10】



## 【0200】

およびシリコンジアミンKF-8010をポリイミドの原料として用いた。また、重合用溶媒としてはDMFを用いた。

## 【0201】

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにbis-AP-AFを76.9g(0.21mol)、およびDMF100gをとり、攪拌によりbis-AP-AFのDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、KF-8010を74.7g(0.09mol)添加し、均一になるまで激しく攪拌し、bis-AP

—AFおよびKF-8010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA173 g (0.30モル)をDMF 300 gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり真空オーブンで200℃2時間、660 Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、285.6 gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

#### 【0202】

この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は745であり、重量平均分子量は45000であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100 g (20℃)に50 g以上溶解した。

#### 【0203】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記水酸基含有ポリイミド樹脂15 gをジオキソラン35 gに溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30%のワニス (溶液) を調製した。

#### 【0204】

次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0205】

(A) 水酸基含有ベースポリマー

上記水酸基含有ポリイミド樹脂溶液 (固形分で換算) . . . . . 60 重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

グリシジルメタクリレート . . . . . 5 重量部

エポキシアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名NKオリゴEA-1010)  
. . . . . 25 重量部

ビスフェノールA EO変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n$   
 $\approx 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名NKエステルA-BPE-30)  
) . . . . . 10 重量部

(C) 副成分

(光反応開始剤)



ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガキュア 819) . . .

. . . 1 重量部

(硬化剤)

4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) . . . . . 3 重量部

#### <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストの B ステージ状態での溶解時間が 40 秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30 秒デカップ可能温度はそれぞれ  $320^\circ\text{C}$  であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $1.30 \times 10^8 \Omega$  で合格であった。

#### 【0206】

##### [実施例 4]

#### <感光性ドライフィルムレジストの作製>

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調整し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0207】

##### (A) 水酸基含有ベースポリマー

実施例 3 で得られた水酸基含有ポリイミド樹脂溶液 (固形分で換算) . . . . .

. 40 重量部

##### (B) (メタ) アクリル系化合物

エポキシアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK オリゴ EA-1010)

. . . . . 10 重量部

ビスフェノール A タイプのエポキシアクリレート (ダイセル UCB (株) 製、商品名 Ebecryl 3700) . . . . . 30 重量部

ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位  $m+n \div 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル A-BPE-30

) . . . . . 10 重量部

(C) その他の成分

(エポキシ樹脂)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東亜合成 (株) 製、商品名エピコート 828)

. . . . . 10 重量部

(光反応開始剤)

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガキュア 819) . . .

. . 3 重量部

(硬化剤)

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) . . . . . 1 重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストの B ステージ状態での溶解時間が 40 秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30 秒デバッグ可能温度はそれぞれ  $330^\circ\text{C}$  であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $2.70 \times 10^8 \Omega$  で合格であった。

【0208】

[比較例 1]

<ベースポリマーの合成>

上記の ESDA、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン (以下、BAPS-M と記す) およびシリコンジアミン KF-8010 をポリイミド樹脂の原料として用いた。重合用溶媒として DMF を用い、得られたポリイミド樹脂の溶媒としてジオキソランを用いた。

【0209】

攪拌機を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに ESDA を 173 g (0.30 モル)、および DMF 300 g をとり、攪拌により ESDA の DMF 溶液を

調製した。次いで、BAPS-Mを86.5g(0.20モル)をDMF100gに溶かし上記DMF溶液に加えて均一になるまで激しく攪拌し、ESDAおよびBAPS-MのDMF溶液を調製した。このDMF溶液にKF-8010を83.5g添加し1時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり真空オーブンで200℃2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、315gのポリイミド樹脂を得た。

#### 【0210】

なお、このポリイミド樹脂はイミド側鎖に水酸基を含有しない。また、このポリイミド樹脂の重量平均分子量は135000であった。さらに、このポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g(20℃)に50g以上溶解した。

#### 【0211】

##### <感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を作製した。

#### 【0212】

次に、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。実施例1における水酸基含有ポリイミド樹脂溶液の代わりに、上記ポリイミド溶液を用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

#### 【0213】

##### <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、120秒間現像処理を行っても、上記感光性ドライフィルムレジストの厚みが、現像前と現像後とで25μmから22μmに減少するだけで、感光性ドライフィルムレジストがサンプル全面に溶け残っており不合格であった。また、現像性は、100×100μm角の穴および200×200μm角の穴を共に現像することができず不合格であった。さらに、耐熱性は、常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $2.88 \times 10^{10} \Omega$ で合格であった。

## 【0214】

このように、水酸基を含有しないポリイミド樹脂を（A）成分：ベースポリマーとして用いると、耐熱性や電気絶縁性は良好となるが、アルカリ溶解性および現像性（すなわち水系現像性）が劣っていた。

## 【0215】

## 〔比較例2〕

## ＜ベースポリマーの合成＞

メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーをポリイミド樹脂の原料として用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。なお、上記の共重合反応における各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート/*n*-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=60/10/10/20（重量基準）とした。また、このポリイミド樹脂の重量平均分子量は85000であった。

## 【0216】

## ＜感光性ドライフィルムレジストの作製＞

実施例4の水酸基含有ポリイミド樹脂の代わりに、上記の方法で合成したアクリル系共重合体を（A）成分：ベースポリマーとして用いること以外は、実施例4と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

## 【0217】

## ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が30秒となり合格であった。また、現像性は、100×100μm角の穴および200×200μm角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐熱性は、30秒ディップ可能温度は常態で270℃、吸湿で250℃であり、不合格であった。また、電気絶縁性は、印加時間220時間経過後に回路が短絡し、不合格であった。

## 【0218】

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体を（A）成分：ベースポリマーとして用いると、アルカリ溶解性および現像性（水系現像性）は良好となるが、耐熱性や電気絶縁性は劣っていた。

#### 【0219】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストは、（A）水酸基を含有するベースポリマーおよび（B）（メタ）アクリル系化合物を必須成分として含有しており、好ましくは（C）副成分として、接着性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与する成分を含有している。そのため、塩基性水溶液での現像性（水系現像性）を実現することが可能であり、かつ電気絶縁性等の諸物性にも優れたものとなるという効果を奏する。

#### 【0220】

さらに、上記水酸基を含有するベースポリマーにおいて、水酸基の導入量を制御することにより、塩基性水溶液で短時間に溶解可能な感光性ドライフィルムレジストを提供することができるという効果を奏する。

#### 【0221】

したがって、本発明は、FPC等のプリント配線板を製造する産業、例えば電子部品用の樹脂材料を製造する樹脂産業分野に好適に用いることができるだけでなく、このようなプリント配線板を用いる電子機器の産業分野に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水系現像が可能で、良好なパターンが得られ、かつ耐熱性や電気絶縁性に優れた感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストを提供する。

【解決手段】 ベースポリマーとして、構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂を用いるとともに、アクリル化合物、メタクリル化合物、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、イミドアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル系化合物を用いる。これら各成分を必須成分とすることにより、水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2003-110359

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社